

Лекция 3

Термодинамические потенциалы, уравнения Максвелла, работа и тепловой эффект в теории потенциалов, аддитивные свойства термодинамических потенциалов, уравнения Гиббса-Гельмгольца, иные потенциалы, определение потенциалов в макроскопической теории

1

Один из них – **внутренняя энергия** – нам уже известен:

$$U = U(S, V, N)$$

$$dU = \theta dS - pdV + \mu dN \quad (1)$$

$$\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, N}, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial N} \right)_{V, S} \quad (2)$$

Другой потенциал, введенный Гельмгольцем (1882 г.) и носящий его имя (**свободная энергия Гельмгольца**), играет в термодинамике ту же роль, что и потенциальная энергия в механике. Свободная энергия определяет состояние термодинамической системы в условиях $T = const$

$$(dF)_T = \delta W, \quad F = F(\theta, V, N) = U - \theta S \quad (3)$$

так как $dF = dU - \theta dS - S d\theta$, то

$$dF = -S d\theta - pdV + \mu dN \quad (4)$$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_{V, N}, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{\theta, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{V, \theta} \quad (5)$$

3

Термодинамические потенциалы

Метод термодинамических потенциалов или метод характеристических функций был развит Гиббсом (1873-1876). В настоящее время – это общепринятый язык макроскопической теории, полностью эквивалентный классическим методам расчета термодинамических свойств, изложенным на предыдущей лекции и перспективный для нахождения точек соприкосновения термодинамики и статистической механики.

Появление потенциалов в термодинамике было спровоцировано использованием их в механике, где изменение потенциала связывалось непосредственно с производимой работой. Введение термодинамических потенциалов способствовало развитию более сложных схем расчета макроскопических свойств, введению новых понятий, расширению области приложений термодинамики.

Согласно теории термодинамических потенциалов Гиббса, все свойства равновесных термодинамических систем могут быть получены, если известен хотя бы один термодинамический потенциал

2

Дополнительно в качестве термодинамических потенциалов Гиббс ввел **энтальпию** или тепловую функцию (или теплосодержание)

$$H = H(S, p, N) = U + pV \quad (6)$$

$$(dH)_p = \delta Q \quad (7)$$

и энергию Гиббса

$$G = G(S, p, N) = F + pV \quad (8)$$

В условиях постоянства температуры и давления изменение энергии Гиббса может быть обусловлено изменением химической энергии

$$(dG)_{\theta, p} = (\delta W)_{ch} = -\mu dN \quad (9)$$

Имеем еще 2 формы уравнения Гиббса $dG = -S d\theta + V dp + \mu dN$ (10)

$$\text{и} \quad dH = \theta dS + V dp + \mu dN \quad (11)$$

Таким образом, если состояние системы определено в переменных (θ, p, N) и задан потенциал $G(\theta, p, N)$, то

$$S = - \left(\frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_{p, N}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{\theta, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{p, \theta} \quad (12)$$

$$H(S, p, N): \quad \theta = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, N}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{p, S} \quad (13)$$

4

Уравнения Максвелла

Составной частью теории потенциалов Гиббса являются термодинамические соотношения Максвелла, которые есть не что иное как следствие потенциальности характеристических функций

Например, свойство потенциальности внутренней энергии дает:

$$\frac{\partial}{\partial V} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,N} \right]_{S,N} = \frac{\partial}{\partial S} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,N} \right]_{V,N}$$

или с учетом (2) –
$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_{S,N} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V,N} \quad (14)$$

Аналогично найдем:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\theta,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_{V,N} \quad (15)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_{\theta,N} = - \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_{p,N} \quad (16)$$

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial p} \right)_{S,N} = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_{p,N} \quad (17)$$

5

Работа и тепловой эффект в теории потенциалов

В выписанных выше формулах $\delta W = pdV$

При наличии иных параметров $\delta W = pdV + BdZ$

Из уравнений Гиббса (1) и (4) следует $\delta W = -(dU)_{S,N} = -(dF)_{\theta,N} \quad (18)$

Т.е., работа изолированной системы ($\delta Q = 0, S = const$) производится за счет убыли ее внутренней энергии (как и в механике). Свободная энергия есть та часть внутренней энергии, которая при изотермическом процессе $\theta = const$ целиком переходит в работу. С этим и связан термин «свободная энергия». Величину $U - F = \theta S$, естественно, называют связанной энергией.

Для количества тепла в зависимости от набора переменных имеем

$$\delta Q = \theta dS = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,Z,N} dS = -\theta d \left[\left(\frac{\partial F}{\partial \theta} \right)_{V,Z,N} \right] = -\theta d \left[\left(\frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_{p,Z,N} \right] = (dH)_{p,Z,N} \quad (19)$$

Последнее соотношение оправдывает второе наименование энтальпии - теплосодержание. Тепловыделение при химических реакциях при целиком связано с изменением энтальпии.

6

Так как теплоемкость процесса k связана с изменением энтропии

$$C_k = \left(\frac{\delta Q}{\partial \theta} \right)_k = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_k$$

то мы сразу имеем несколько частных полезных формул

$$C_{V,Z,N} = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_{V,Z,N} = -\theta \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \theta^2} \right)_{V,Z,N}, \quad (20)$$

$$C_{p,Z,N} = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_{p,Z,N} = -\theta \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \theta^2} \right)_{p,Z,N} \quad (21)$$

Из (7) $(dH)_p = \delta Q$ следует:

$$C_{p,Z,N} = \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_{p,Z,N} \quad (22)$$

Эта формула составляет своеобразную пару с формулой

$$C_{V,Z,N} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_{V,Z,N}$$

7

Аддитивные свойства термодинамических потенциалов

a - внешние поля

$$U(S, V, a, N) = Nu \left(\frac{S}{N}, \frac{V}{N}, a \right) = Nu(s, v, a)$$

$$F(\theta, V, a, N) = Nf \left(\theta, \frac{V}{N}, a \right) = Nf(\theta, v, a)$$

$$G(\theta, p, a, N) = Ng(\theta, p, a)$$

$$H(S, p, a, N) = Nh \left(\frac{S}{N}, p, a \right) = Nh(s, p, a)$$

Набор переменных θ, p, a, N содержит только одну аддитивную величину – число частиц N , поэтому удельная величина g , в отличие от u, f, h , от числа частиц вообще не зависит, поэтому

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{\theta, p, a} = g(\theta, p, a)$$

т.е. химический потенциал является удельным потенциалом Гиббса. Ранее мы устанавливали формулу

$$\mu = u - \theta s + p\gamma$$

8

Уравнения Гиббса-Гельмгольца

Термодинамические потенциалы связаны друг с другом простыми соотношениями, так что все можно выразить только через один из них. Например, выразим внутреннюю энергию, энергию Гиббса и энтальпию через свободную энергию Гельмгольца и соответствующие ей переменные состояния θ, V, a, N , учитывая (5)

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)_{V,N}, \quad p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,N}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,\theta} \quad (5)$$

Находим:

$$U = F + \theta S = F - \theta \left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)_{V,a,N} = -\theta^2 \left(\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\frac{F}{\theta}\right)\right)_{V,a,N} \quad (23)$$

$$G = F + pV = F - V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,a,N}$$

$$H = U + pV = F - \theta \left(\frac{\partial F}{\partial \theta}\right)_{V,a,N} - V \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{\theta,a,N} \quad (24)$$

Первая из этих формул есть собственно формула Гиббса-Гельмгольца

9

Определение потенциалов в макроскопической теории

Этот вопрос рассмотрим на примере системы с $a=0$ и только для энергии Гельмгольца. В этом случае у нас имеется система двух уравнений состояния

$$p = p(\theta, v) = -\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{\theta}, \quad c_{V,N}(\theta, v) = -\theta \left(\frac{\partial^2 f}{\partial \theta^2}\right)_v$$

с предельным условием

$$\left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_v \Big|_{\theta \rightarrow 0} = s(\theta, v) \Big|_{\theta \rightarrow 0} \rightarrow s(0, v) = 0.$$

Проинтегрировав второе уравнение по температуре, приходим к системе дифференциальных уравнений первого порядка

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_{\theta} = -p(\theta, v), \quad \left(\frac{\partial f}{\partial \theta}\right)_v = -\int_0^{\theta} \frac{c_{V,N}(\theta', v)}{\theta'} d\theta' \quad (27)$$

решение которой определяет свободную энергию с точностью до некоторой постоянной, которая совпадает с u_0 ввиду исчезновения разности между свободной и внутренней энергиями при $\theta \rightarrow 0$:

$$F \Big|_{\theta \rightarrow 0} = (U - \theta S) \Big|_{\theta \rightarrow 0} = U \Big|_{\theta \rightarrow 0} = U_0 = Nu_0$$

так что постоянная u_0 определяет начало отсчета удельной внутренней энергии и свободной энергии: $f = f(\theta, v) + u_0$

Вся свободная энергия есть $F(\theta, V, N) = Nf(\theta, v) + Nu_0$

11

Еще одну группу термодинамических потенциалов мы получим, если определим их следующим образом

$$\tilde{\Pi} = \Pi - \mu N \quad (23) \quad \Pi - \text{любой из «стандартных» потенциалов}$$

Среди потенциалов этой группы особую роль играет потенциал Ω , введенный Гиббсом

$$\tilde{F} = F - \mu N = \Omega \quad (25)$$

Этот потенциал называют как «потенциал омега» или большой термодинамический потенциал.

Для этого потенциала имеем уравнение Гиббса

$$d\Omega = -Sd\theta - pdV - Ad\mu - Nd\mu \quad (26)$$

Для него можно выписать все дифференциальные соотношения, аналогично предыдущему.

В качестве аддитивного параметра для потенциала Ω , являющегося функцией величин (θ, V, a, μ) , можно рассматривать объем V (так как здесь это единственный аддитивный параметр). Следовательно,

$$\Omega(\theta, V, a, \mu) = V\omega(\theta, a, \mu)$$

где ω - удельный потенциал Ω . Так как $(\partial\Omega/\partial V)_{\theta,a,\mu} = -p$, то

$$\omega = -p \quad \text{и} \quad \Omega = -pV$$

В соответствии с (24) имеем

$$N = -\left(\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}\right)_{\theta, Z, V}$$

10

В термодинамике существует **«альтернативный» подход**, основанный на задании не двух уравнений состояния $p = p(\theta, v)$ и $c_{V,N}(\theta, v)$, а на задании только одного калорического уравнения состояния, но зато во всем диапазоне температур, начиная с $\theta=0$, и значения удельной энергии системы при $\theta=0$ (удельной энергии основного состояния)

$$u_0 = u_0(v)$$

Так как

$$c_{V,N}(\theta, v) = \frac{\partial u(\theta, v)}{\partial \theta} = \theta \frac{\partial s(\theta, v)}{\partial \theta}$$

то

$$s(\theta, v) = \int_0^{\theta} \frac{c_{V,N}(\theta', v)}{\theta'} d\theta', \quad u(\theta, v) = \int_0^{\theta} c_{V,N}(\theta', v) d\theta' + u_0(v), \quad f(\theta, v) = u(\theta, v) - \theta s(\theta, v)$$

Находим уравнение состояния:

$$p = -\frac{\partial f(\theta, v)}{\partial v}$$

И т.д. последовательно определим все свойства и все недостающие потенциалы

12

Получим для удельной свободной энергии еще две формулы, удобные в расчетах в разных ситуациях. Для удобства представим теплоемкость как производную от разности $u-u_0$. Тогда

$$f(\theta, v) = u(\theta, v) - \theta \int_0^\theta \frac{\partial [u(\theta', v) - u_0(v)]}{\partial \theta'} \frac{d\theta'}{\theta'} =$$

$$= u(\theta, v) - \theta \frac{u(\theta', v) - u_0(v)}{\theta'} \Big|_{\theta'=0}^{\theta'=\theta} - \theta \int_0^\theta [u(\theta', v) - u_0(v)] \frac{d\theta'}{(\theta')^2}$$

Так как в соответствии со следствиями из третьего начала:

$$\lim_{\theta' \rightarrow 0} \frac{u(\theta', v) - u_0(v)}{\theta'} = c_{V,N}(\theta', v) \Big|_{\theta' \rightarrow 0} = 0$$

то
$$f(\theta, v) = u_0(v) - \theta \int_0^\theta [u(\theta', v) - u_0(v)] \frac{d\theta'}{(\theta')^2} \quad (28)$$

Эта формула удобна в тех случаях, когда исследование какой-либо проблемы связано в первую очередь с расчетом внутренней энергии системы и является обращением формулы Гиббса-Гельмгольца (слайд 9)

13

найдем

$$f(\theta, v) = u_0(v) - \int_0^\theta \frac{\theta - \theta'}{\theta'} c_{V,N}(\theta', v) d\theta'$$

Отсюда следует уравнение состояния

$$p(\theta, v) = -\frac{\partial u_0(v)}{\partial v} + \int_0^\theta \frac{\theta - \theta'}{\theta'} \frac{\partial c_{V,N}(\theta', v)}{\partial v} d\theta',$$

химический потенциал

$$\mu = f + pv = -v^2 \frac{\partial f(\theta, v)}{\partial v} = -v^2 \frac{\partial}{\partial v} \left\{ \frac{u_0(v)}{v} - \frac{1}{v} \int_0^\theta \frac{\theta - \theta'}{\theta'} c_{V,N}(\theta', v) d\theta' \right\}$$

и т.д.

В любом случае расчет термодинамического потенциала **в макроскопической теории** основывается на задании макроскопических же уравнений состояния.

В статистической механике система задается не с помощью уравнений состояния, а на микропическом уровне. Далее расчет макроскопических свойств идет по той же схеме: «потенциал → уравнение состояния → свойства...». Но здесь тоже имеются свои «проблемы»

15

Запишем эту формулу для удельных величин:

$$f = u - \theta s : \quad u - u_0 = f - u_0 - \theta \left(\frac{\partial (f - u_0)}{\partial \theta} \right)_v = -\theta^2 \left(\frac{\partial f - u_0}{\partial \theta} \right)_v$$

Следовательно,

$$\frac{\partial f - u_0}{\partial \theta} = -\frac{u - u_0}{\theta^2}$$

Интегрируя по температуре, получим формулу (28), которая фактически является обращением формулы Гиббса-Гельмгольца.

Теперь найдем выражение свободной энергии **через калорическое уравнение состояния**. Так как

$$s = -\partial f / \partial \theta, \quad f(\theta, v) \Big|_{\theta \rightarrow 0} = u_0(v), \quad c_{V,N} = \theta \left(\frac{\partial s}{\partial \theta} \right)_{V,N}$$

то
$$f(\theta, v) = u_0(v) - \int_0^\theta s(\theta', v) d\theta' = u_0(v) - \int_0^\theta d\theta' \int_0^{\theta'} \frac{c_{V,N}(\theta'', v)}{\theta''}$$

Учитывая, что

$$\int_0^a dx \int_0^x dy f(y) = \int_0^a (a-y) f(y) dy$$

14



Джозайя Уиллард Гиббс (англ. Josiah Willard Gibbs, [11 февраля 1839, Нью-Хейвен, Коннектикут](#) – [28 апреля 1903](#), там же), - великий американский **физик-теоретик, математик, физико-химик**, один из основоположников **термодинамики** и **статистической механики**. Окончил Йельский университет (1858). В 1863 получил степень доктора философии в Йельском университете, с 1871 профессор там же. Разработал теорию термодинамических потенциалов, открыл общее условие равновесия гетерогенных систем правило фаз, вывел **уравнения Гиббса-Гельмгольца, Гиббса-Дюгема, адсорбционное уравнение Гиббса**. Установил фундаментальный закон статистической физики - **распределение Гиббса**. Предложил графическое изображение состояния трехкомпонентной системы (**треугольник Гиббса**). Заложил основы термодинамики поверхностных явлений и электрохимических процессов. Ввел понятие **адсорбции**

<http://www.wikiznanie.ru/ru-wz/index.php>

16